

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Martin Hladík

## SPEKTROELEKTROCHEMICKÁ CELA S CDTRODOU

Spectroelectrochemical cell with CDtrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Praha 2011

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 27. května 2011.

**Abstrakt:** V této bakalářské práci byla optimalizována příprava zlatých elektrod (CDtrod) z komerčně dostupných DVD disků působením koncentrované kyseliny dusičné. Ze studia voltametrických odezev připravených CDtrod bylo jako optimální čas působení kyseliny dusičné vybráno 20 minut. Takto připravené CDtrody byly testovány jako elektrody pro spektroeлектроchemické cely v uspořádání s paprskem kolmým na elektrodu a rovnoběžným s elektrodou. Podařilo se spektrálně prokázat vznik a zánik jejich radikálů fenothiazinů během cyklické voltametrie na elektrodě.

**Klíčová slova:** spektroeлектроchemie, CDtroda, fenothiazin

**Abstract:** This bachelor thesis was aimed on the optimisation of preparation of gold electrodes (CDtrodes) from commercially available DVDs by treatment of concentrated nitric acid. The duration of the treatment was set on 20 minutes, based on study of voltammetric responses of fabricated CDtrodes. The CDtrodes were employed in spectroelectrochemical cells in two arrangements (i) with beam perpendicular to the area of electrode, and (ii) with beam collinear to the area of electrode. The formation and extinction of phenothiazine radicals during cyclic voltammetry were followed spectrophotometrically.

**Key words:** spectroelectrochemistry, CDtrode, phenothiazine

## Obsah

1	Úvod, teoretická část .....	6
1.1	Cíl práce .....	6
1.2	Možnosti využití kompaktních disků v analytické chemii .....	6
1.2.1	Kompaktní disk a jeho složení .....	6
1.2.2	Příprava elektrod z kompaktních disků .....	7
1.2.3	Aplikace elektrod z kompaktních disků .....	8
1.3	Spektroelektrochemie .....	8
1.4	Fenothiaziny .....	9
2	Experimentální část .....	12
2.1	Použité elektrodové materiály a použité chemikálie .....	12
2.2	Příprava CDtrod, testování jejich vlastností .....	13
2.3	Spektroelektrochemie v kolmém uspořádání .....	14
2.4	Spektroelektrochemie v rovnoběžném uspořádání .....	15
3	Výsledky a diskuze .....	16
3.1	Studium přípravy CDtrod .....	16
3.2	Spektroelektrochemie v kolmém uspořádání .....	20
3.3	Spektroelektrochemie v rovnoběžném uspořádání .....	23
4	Závěr .....	26
	Literatura .....	27

## Seznam použitých zkratk a symbolů

CD	kompaktní disk
DVD	digitální video disk
$E_p$	potenciál voltametrického peaku [V]
HOPG	Highly oriented pyrolic graphite
$i_p$	proud voltametrického peaku [A]
SAE	nasycená argentchloridová elektroda (saturated argentchloride electrode)
SCE	nasycená kalomelová elektroda (saturated calomel electrode)
$\nu$	rychlost polarizace elektrody [V s <sup>-1</sup> ]

## **1 ÚVOD, TEORETICKÁ ČÁST**

### **1.1 Cíl práce**

Cílem této bakalářské práce byla příprava zlatých elektrod (CDtrod) z komerčně dostupných kompaktních disků, jejich testování pomocí voltametrického měření a následná aplikace ve spektroelektrochemickém měření.

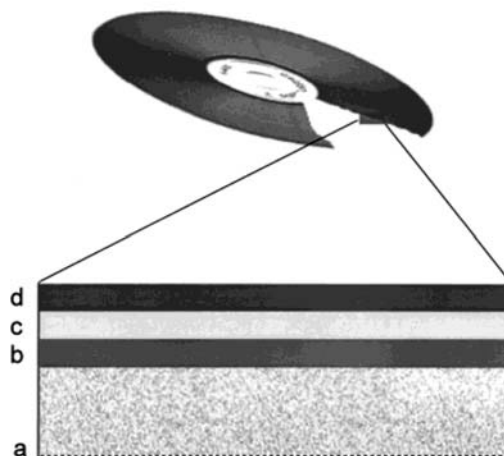
### **1.2 Možnosti využití kompaktních disků v analytické chemii**

Kompaktní disky (CD) a digitální video disky (DVD) nacházejí kromě své hlavní funkce jako optické datové nosiče i další řadu uplatnění. Jedním z možných využití těchto disků v chemii je jejich použití pro konstrukci zlatých elektrod využitelných v elektrochemii. Výhodou takto připravených elektrod je zejména nízká cena, snadná dostupnost, a velká kapacita plochy pro konstrukci mnoha zlatých elektrod [1–3].

#### **1.2.1 Kompaktní disk a jeho složení**

Kompaktní disk je optický datový nosič, k jehož čtení se používá polarizovaného laserového paprsku. Disk je obecně tvořen čtyřmi až pěti vrstvami z různého materiálu (obr. 1.1).

Obr. 1.1 Schéma složení vrstev kompaktního disku:  
(a) polykarbonátová základna, (b) vrstva fotosenzitivního barviva, (c) zlatá reflexní vrstva, (d) jedna nebo dvě vrstvy polymerního filmu (převzato z [1]).



Ze strany směru laserového paprsku ze zdroje každý disk obsahuje základnu tvořenou polykarbonátem, poskytující mechanickou stabilitu disku. Druhou vrstvou je tenká vrstva fotosenzitivního barviva (zejména na bázi ftalocyaninů), na níž během zápisu dat zapisovač zaměřuje infračervený paprsek laseru, barvivo jej absorbuje a tmavne. Blokuje tak přístup k odrazové kovové vrstvě viditelnému laserovému paprsku používaného při přehrávání. Třetí vrstvou je kovová odrazová vrstva složená buď ze zlata, stříbra nebo hliníku. Tato vrstva je velmi tenká (50–100 nm) a slouží k odrazu čtecího paprsku zpět do čtecí hlavy CD mechaniky. Proti poškození a každodennímu používání je tato vrstva kryta jedním nebo dvěma polymerními filmy, kde tou první je lak chránící odrazovou vrstvu a druhou je v některých případech vrstva určená pro potisk nebo popis disku [1].

Digitální video disky mají strukturu podobnou kompaktním diskům. Disk tvoří dvě polymerní vrstvy (obvykle z polymethylmethakrylátu), mezi nimiž je vrstva fotosenzitivního barviva a reflexní kovová vrstva [4].

### 1.2.2 Příprava elektrod z kompaktních disků

Pro konstrukci zlaté elektrody z kompaktního nebo digitálního video disku (neboli CDtrody) je potřeba nejprve nařezat disk na díly (pomocí nůžek nebo ostrého nože). Poté následuje oddělení jednotlivých vrstev disku několikaminutovým působením koncentrované kyseliny dusičné, přičemž finálním produktem je zlatá vrstva na polymerním základu. Z jednoho obyčejného CD tak lze získat několik CDtrod [1–3].

Zlato je vedle platiny tradiční elektrodový materiál, jehož výhodou je zejména vysoká čistota a inertnost vůči téměř všem reagentům. Oproti platině má zlato větší přepětí vodíku. Navíc neabsorbuje plynný vodík, takže se hodí ke studiu katodických dějů [5]. V porovnání zlata vůči platině je zlato výhodnější ve dvou aplikacích, při rozpouštěcí voltametrické analýze a pro povrchové modifikace metodou *self-assembly* [1].

### 1.2.3 Aplikace elektrod z kompaktních disků

Richter a kol. použili zlaté elektrody z kompaktních disků jako pracovní elektrody pro stanovení mědi metodou rozpouštěcí voltametrie [6], pro injekční průtokovou analýzu [7], jako detekční elektrody pro amperometrickou detekci v kapilární zónové elektroforéze [8]. Westbroek a kol. [9] použili CDtrody pro studium polymerizační reakce vzniku polyethylen oxidu, katalyzované ceričitými ionty. Daniel a Gutz [10] z CD vytvořili sérii zlatých elektrod pro mikroprůtoková stanovení.

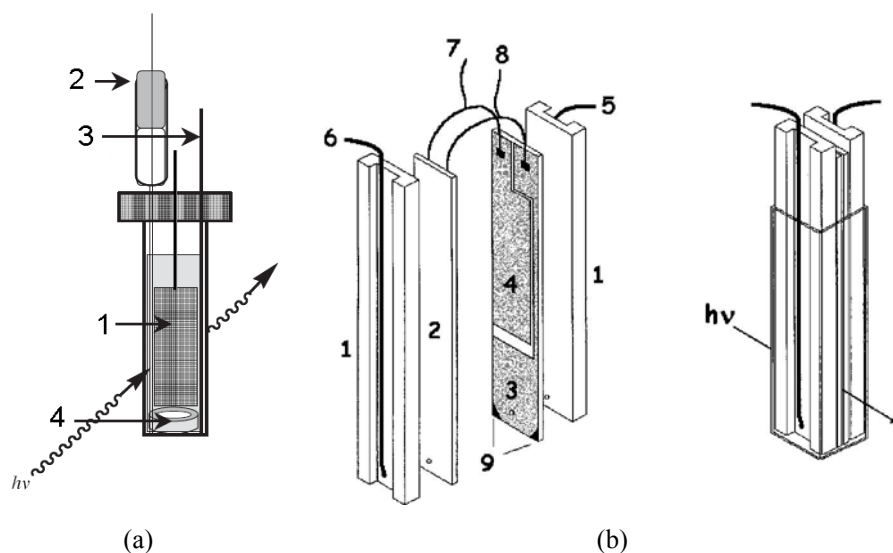
## 1.3 Spektroelektrochemie

Spojení elektrochemického a spektrometrického měření – spektroelektrochemie – je používáno zhruba od roku 1980 k lepšímu studiu a pochopení elektrodových procesů [11]. Elektrochemické techniky poskytují totiž omezené množství typů proměnných veličin jako jsou proud, náboj, potenciál a čas. Přídavnou informací, která může být zaznamenávána během elektrochemického měření jsou spektroskopická data. Toto spojení poskytuje základní informace o systémech redoxních reakcí, ačkoli rozsah těchto dat závisí na složitosti systému a relativní rychlosti reakce. Dále spektroelektrochemické techniky dovolují vyšetřovat elektrochemicky generované komplexy metodou *in situ* spektroskopie, která otevírá cestu ke studiu krátce žijících nebo nestabilních látek. Jako doplňkových spektrálních technik se používá celé řady spektrometrických i spektroskopických metod, zejména UV-Vis spektrometrie, infračervené spektrometrie, spinové elektronové rezonance.

V případě UV-Vis spektrometrie je nutné zajistit průběh paprsku spektrofotometru elektrochemickou celou. V podstatě jsou dvě možnosti jak paprsek vést, buď kolmo na pracovní elektrodu (v tom případě tedy paprsek musí projít elektrodou) nebo



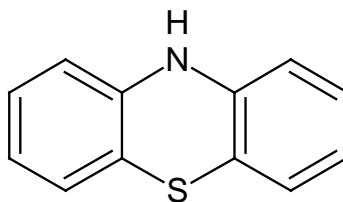
rovnoběžně s pracovní elektrodou. V prvním případě je nutné použít opticky transparentní pracovní elektrodu, vyrobenou například ze zlaté sítě (obr. 1.2a). Příkladem spektroelektrochemické cely s paprskem vedeným rovnoběžně s elektrodou může být konstrukce podle Daniela a Gutze [12], kteří všechny elektrody umístili do měřicí kyvety (obr. 1.2b).



Obr. 1.2 Příklady konstrukce spektroelektrochemických cel. (a) Cella s paprskem kolmým na pracovní elektrodu: 1 – pracovní elektroda, 2 – referenční elektroda, 3 – pomocná elektroda, 4 – vymezovací tygonový kroužek (upraveno podle [11]). (b) Cella s paprskem rovnoběžným s pracovní elektrodou: 1 – vymezovací polyakrylátová destička, 2 – zlatá CDtroda, 3 – plocha pracovní elektrody, 4 – pomocná elektroda, 5 – přívod roztoku (plnění elektrody), 6 – solný můstek referenční elektrody, 7 – spojení dvojic pomocných elektrod, 8 – spojení dvojic pracovních elektrod, 9 – vymezovací silikonová záložka (převzato z [12]).

## 1.4 Fenothiaziny

Jako modelové látky pro testování CDtrod byly v této práci zvoleny fenothiaziny. Fenothiaziny jsou heterocyklické sloučeniny obsahující tricyklický aromatický kruh s atomem síry na pozici 9 a dusíku na pozici 10 (obr. 1.3). Deriváty fenothiazinů jsou obvykle substituovány buď na pozicích 3 a 7 nebo 2 a 10. Sloučeniny se substitucí na pozicích 2 a 10 jsou známy jako antipsychotropní, anticholinergní a antihistaminické léky [13]. Mnoho derivátů fenothiazinu nachází také uplatnění v analytické chemii [14].

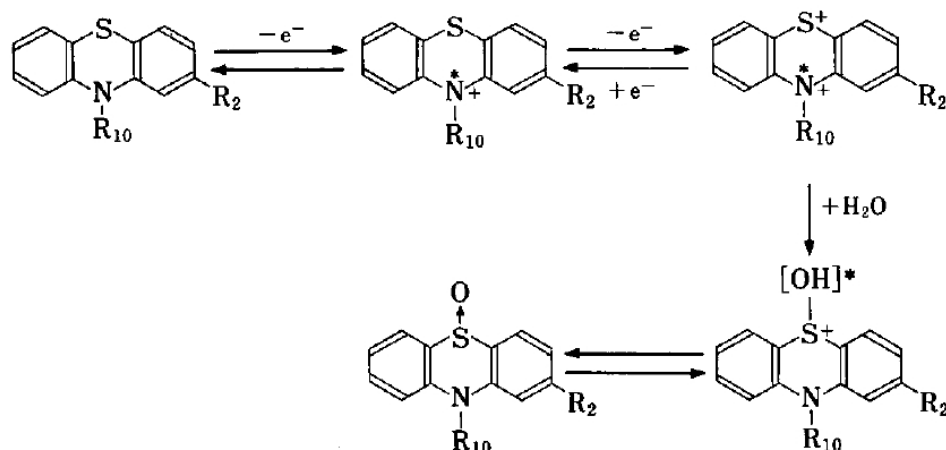


Obr. 1.3 Chemická struktura fenothiazinu

Deriváty fenothiazinů mohou existovat ve formě volných bází a solí hydrochloridů, maleátů, vinanů a dimethylsulfonátů. Volné báze fenothiazinů jsou žluté olejovité tekutiny, které jsou nerozpustné ve vodě. Soli fenothiazinových derivátů jsou naopak bílé krystalické látky, které jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, zředěné kyselině chlorovodíkové a ostatních organických rozpouštědlech. Tato vlastnost závisí na typu substituentů.

Všechny deriváty fenothiazinů mají v UV oblasti podobné spektrální charakteristiky. Nesubstituované sloučeniny vykazují dva hlavní absorpční pásy při vlnových délkách 254 a 317 nm. Substituované fenothiaziny vykazují absorpční pásy zejména v oblastech 210–280 nm a 300–317 nm. Oxidované formy derivátů fenothiazinu (fenothiazinové radikály) absorbují ve viditelné oblasti světla.

Jednou z nejdůležitějších chemických vlastností fenothiazinů je jejich náchylnost k oxidaci v přítomnosti oxidačního činidla (např.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), vystavením UV záření nebo elektrochemicky, projevující se vznikem barevných produktů. Barva těchto produktů je závislá na typu substituce na pozici 2 a 10. Při oxidačních reakcích je nejprve sloučenina fenothiazinového derivátu reverzibilně oxidována na barevný volný radikál a dále ireverzibilně oxidována na bezbarvý sulfoxid (obr. 1.4). Rychlost prvního kroku reakce závisí na typu oxidačního činidla (resp. druhu oxidace), kyselosti roztoku, teplotě a na typu vstupní sloučeniny. I stabilita volných radikálů je závislá na určitých podmínkách. První podmínkou je typ a substituce na základní kostře fenothiazinu. Pokud je na pozici 10 příslušného derivátu navázán alifatický řetězec, je sloučenina stabilnější než v případě navázání heterocyklu. Druhou podmínkou je kyselost reakčního média, kde stabilita kationového radikálu se zvýší spolu se zvýšenou kyselostí.



Obr. 1.4 Schéma mechanismu oxidace fenothiazinů (převzato z [14]).

Studium elektrochemických vlastností fenothiazinových derivátů je zajímavé zejména kvůli jejich elektron-donorovým vlastnostem. Tyto vlastnosti jsou spojené s jejich biologickou aktivitou a elektrochemickým chováním různých derivátů. Oxidační proces probíhá při relativně nízkém redoxním potenciálu jehož velikost nevykazuje významné snížení se zvýšením koncentrace přítomné kyseliny, ale je silně ovlivněn typem substituce na pozici 2 fenothiazinové kostry. Volné radikály mohou být oxidovány na bezbarvé sulfoxidy zvýšením oxidačního potenciálu. Přímá oxidace fenothiazinového derivátu na bezbarvý sulfoxid je také možná, pokud je použita nižší koncentrace kyseliny než její minimální koncentrace potřebná ke stabilizaci meziproduktu volného radikálu.

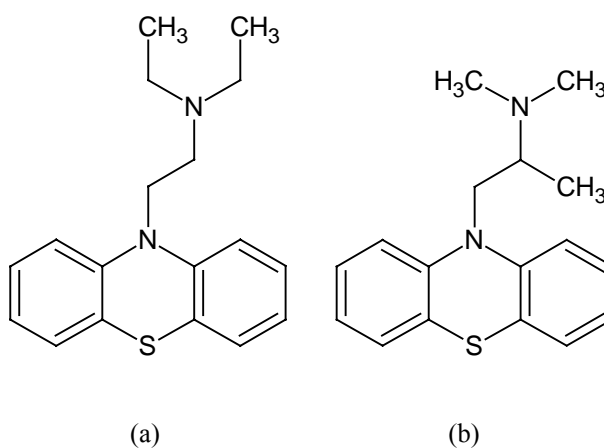
Spektroelektrochemicky byly studovány elektropolymerizace fenothiazinů na zlaté elektrodě [15], a dále možnosti spektroelektrochemického stanovení chlorpromazin hydrochloridu [16] nebo promethazin hydrochloridu [17] v lékových formách.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité elektrodové materiály a použité chemikálie

K přípravě CDtrod byly použity komerčně dostupné kompaktní disky DVD-R Gold Archival-Printable (4.7 GB, Verbatim). Jako testovací zlatá elektroda byl použit zlatý plech tloušťky 0,3 mm (24 karátové zlato, Safina) vyleštěný před použitím do vysokého lesku (leštění sametem s použitím suspenze oxidu hlinitého). Druhou testovací elektrodou byla destička z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu HOPG (ZYB grade 10×10×6 mm, SPI Suppliers/Structure Probe, USA).

Jako modelové látky byly použity diethazin hydrochlorid (Zentiva, ČR) a promethazin hydrochlorid (Specia, Francie) lékopisné kvality. Struktury obou látek jsou uvedeny na obr. 2.1. Ostatní použité chemikálie byly analytické čistoty (p.a, Lach-Ner): hexakynoželezitan draselný, hexakynoželeznatan draselný, chlorid draselný, kyselina dusičná 65%, kyselina sírová 95%.



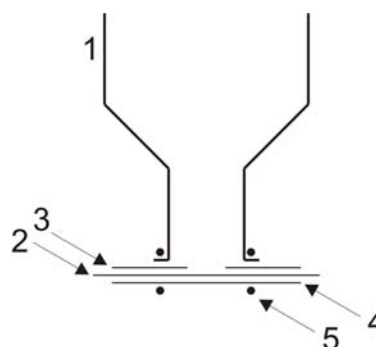
Obr. 2.1 Chemická struktura (a) diethazinu, (b) promethazinu.

## 2.2 Příprava CDtrod, testování jejich vlastností

K přípravě CDtrod z DVD byl použit postup modifikovaný podle [1]. Digitální video disk byl rozstřížen na čtyři díly, které byly ponořeny do koncentrované kyseliny dusičné v Petriho misce. Po uplynutí zvolené doby máčení byl disk vyjmut, opláchnut destilovanou vodou a mechanicky rozdělen na dva díly (vrstvu se zlatem a vrstvu bez zlata). Vrstva se zlatem byla ještě jednou smočena v koncentrované kyselině dusičné pro odstranění zbytků ftalocyaninového barviva. Po omytí v destilované vodě byla takto připravená CDtroda ponechána volně uschnout na filtračním papíře.

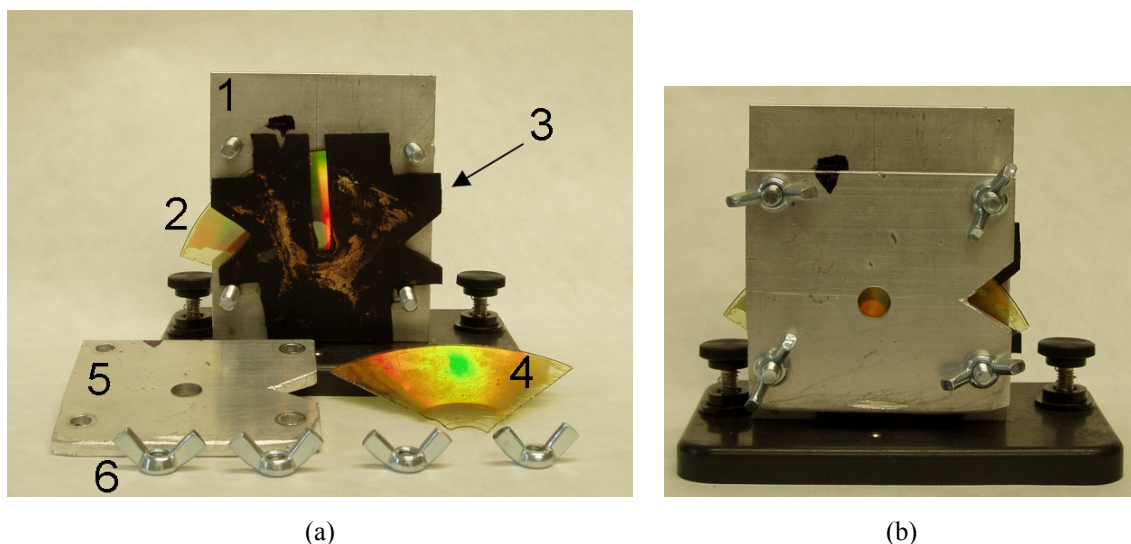
Testování elektrochemických vlastností připravených CDtrod probíhalo v elektrochemické nádobce znázorněné na obr. 2.2. Testovaná CDtroda byla přichycena pomocí svorky a pomocné plastové destičky k otevřenému dnu voltametrické nádoby. Plochu elektrody vymezoval otvor vyražený v těsnění z pryže Viton (průměr otvoru 5 mm). Podobně byla testována i zlatá destička nebo HOPG elektroda (v tomto případě pomocná plastová destička nahrazena platinovým plíškem, který zprostředkovával kontakt HOPG k voltametru). Do nádoby bylo pipetováno vždy 10 ml základního elektrolytu. Do nádoby byla dále umístěna kolmo k pracovní elektrodě referenční argentchloridová elektroda (RE 405, Theta, ČR) a platinová pomocná elektroda. Měření bylo realizováno na přístroji Eko-Tribo Polarograf (Polaro-Sensors, ČR) se sběrem dat softwarem Polar Pro v. 5.1 (Polaro Sensors, ČR). K odstranění kyslíku a promíchávání obsahu voltametrické nádoby bylo používáno probublání argonem.

Obr. 2.2 Schéma (průřez) elektrochemické nádoby pro testování CDtrod: (1) skleněné tělo nádoby, (2) testovaná CDtroda, (3) těsnicí kroužek k pryže Viton s vyseklým obvodem vymazujícím elektrodu, (4) pomocná destička z polymethylmethakrylátu, (5) svorka



### 2.3 Spektroelektrochemie v kolmém uspořádání

Pro spektroelektrochemické měření v uspořádání s paprskem kolmým na pracovní elektrodu byla zkonstruována měřicí cela zobrazená na obr. 2.3. Stěny cely tvořily dvě identické CDrody (zlatou stranou dovnitř cely), z nichž jedna měla funkci pracovní a druhá funkci pomocné elektrody. Elektrody byly od sebe odděleny pryží Viton o tloušťce 4,5 mm do níž byla vyříznut otvor ve tvaru U tvořící kyvetu (vnitřní objem kyvety byl 700  $\mu\text{l}$ ). Takto zkonstruovaná cela byla v kyvetovém prostoru spektrofotometru fixována pomocí stojanu vyrobeného z hliníkového plechu tloušťky 5 mm, stojan byl svírán pomocí čtyř šroubů M5 utahovanými křídlovými maticemi.



Obr. 2.3 Spektroelektrochemická cela pro měření s paprskem kolmým na pracovní elektrodu. (a) Rozebraná cela: 1 – stojan cely, 2 – jedna zlatá CDtroda, 3 – těsnění z pryže Viton vymezující celu, 4 – druhá CDtroda, 5 – fixační destička, 6 – křídlové matice. (b) Sestavená cela.

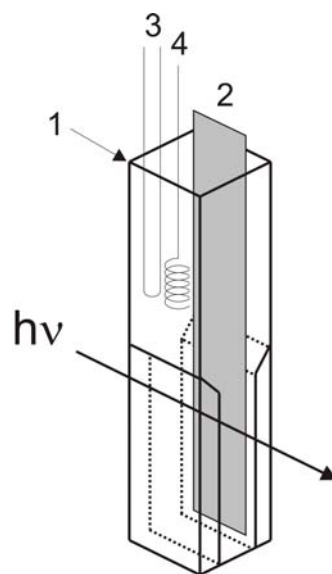
Elektrochemická část měření byla realizována na přístroji PalmSens řízeným programem PalmSensPC, v. 2.0 (obé Palm Instruments BV, Holandsko). Zapojení bylo tříelektrodové, pracovní elektrodou byla zlatá CDtroda, druhá zlatá CDtroda sloužila jako pomocná elektroda. Referenční elektrodou byla mikrokalomelová elektroda připravená v laboratoři modifikací podle literatury [18] zasunovaná do kyvetového prostoru shora.

Spektrofotometrické měření v UV/Vis oblasti bylo realizováno na spektrofotometru HP 8453 s diodovým polem a zpracována softwarem UV-Visible Chemstation, ver. A.09 (obé Hewlett Packard).

## 2.4 Spektroelektrochemie v rovnoběžném uspořádání

Spektroelektrochemické měření v uspořádání s paprskem rovnoběžným s pracovní elektrodou bylo realizováno v křemenné kyvetě optické dráhy 10 mm se zúženou šířkou (typ 117.104-QS, Hellma). Do plastového víčka byly vyříznuty otvory umožňující do kyvety zasunout pracovní elektrodu tvořenou zlatou CDtrodou, referenční mikrokalomelovou elektrodou (příprava popsána výše v kap. 2.3) a pomocnou elektrodu tvořenou platinovou spirálkou. Celé uspořádání je znázorněno na obr. 2.4.

Elektrochemická i spektrální část měření byla realizována na přístrojích popsaných v kap. 2.3.



Obr. 2.4 Spektroelektrochemická cela pro měření s paprskem rovnoběžným s pracovní elektrodou: (1) kyveta, (2) pracovní CDtroda, (3) referenční elektroda, (4) pomocná elektroda (platinová spirálka).

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1 Studium přípravy CDtrod

V první části práce byl studován vliv doby působení kyseliny dusičné na DVD disku při přípravě CDtrod na elektrochemické charakteristiky takto připravené CDtrody. Byly zvoleny časy 5, 10, 20 a 40 minut. Pro každý zvolený čas byly připraveny nejméně tři CDtrody, které byly dále charakterizovány pomocí cyklické voltametrie.

K vlastnímu měření cyklické voltametrie byl jako základní elektrolyt použit vodný roztok chloridu draselného o koncentraci  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , jako elektroaktivní látka byla zvolena směs  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o výsledných koncentracích  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Byla naměřena série cyklických voltamogramů při rychlostech polarizace elektrody  $10\text{--}250 \text{ mV s}^{-1}$ . Naměřená data jsou uvedena v tab. 3.1. Z naměřených dat je patrné, že největší proudovou odezvu poskytovala CDtroda připravená působením kyseliny dusičné na DVD po dobu dvaceti minut (obr. 3.1). Takto zjištěná optimální doba působení kyseliny dusičné na DVD (tedy 20 minut) byla dále používána k přípravě všech CDtrod.

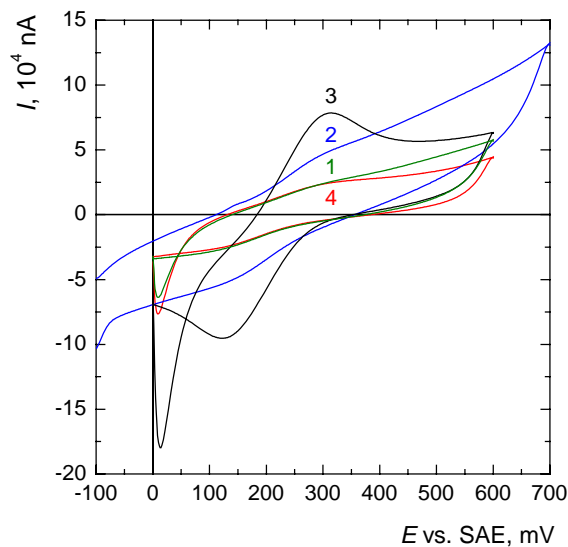


Tab. 3.1

Naměřené hodnoty potenciálů a proudů anodického a katodického peaku cyklického voltamogramu systému  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  naměřených na připravených CDtrokách v závislosti na době přípravy elektrody ( $t$  – doba působení kyseliny dusičné na DVD) a rychlosti polarizace elektrody ( $\nu$ ). Podmínky měření:  $c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ , plocha elektrody  $0,20 \text{ cm}^2$ ,  $E$  vs. SAE.

$t$ min	$\nu$ $\text{mV s}^{-1}$	$E_p^a$ mV	$i_p^a$ $10^4 \text{ nA}$	$E_p^c$ mV	$i_p^c$ $10^4 \text{ nA}$	$\Delta(E_p^a - E_p^c)$ mV	$i_p^a / i_p^c$
5	10*	252	0,11	180	0,10	72	1,10
	25	268	0,28	165	0,26	103	1,08
	50	273	0,44	164	0,38	109	1,16
	100	284	0,73	151	0,47	133	1,55
	250	308	0,81	125	0,48	183	1,69
10	10*	252	1,04	185	0,89	67	1,17
	25	259	1,94	178	1,92	81	1,01
	50	270	3,26	169	2,89	101	1,13
	100	278	4,32	155	3,82	123	1,13
	250	297	5,46	130	5,02	167	1,09
20	10	259	1,85	180	2,36	79	0,78
	25	266	3,38	179	3,06	87	1,10
	50	269	4,32	172	3,67	97	1,18
	100	279	5,25	160	4,18	119	1,26
	250	301	6,86	136	5,30	165	1,29
40	10*	252	0,13	169	0,16	83	0,81
	25*	266	0,31	169	0,41	97	0,76
	50*	270	0,43	163	0,53	107	0,81
	100*	270	0,58	144	0,57	126	1,02
	250*	299	0,53	117	0,53	182	1,00

\* Hodnoty naměřené při této rychlosti změny potenciálu pochází z 2. cyklu voltamogramu.



Obr. 3.1 Cyklické voltamogramy systému  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  naměřené na připravených CDtrodách v závislosti na době přípravy elektrody. Doba působení kyseliny dusičné na DVD: 1 – 5 minut, 2 – 10 minut, 3 – 20 minut, 4 – 40 minut. Podmínky měření:  $c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ , plocha elektrody  $0,20 \text{ cm}^2$ , rychlost polarizace  $250 \text{ mV s}^{-1}$ .

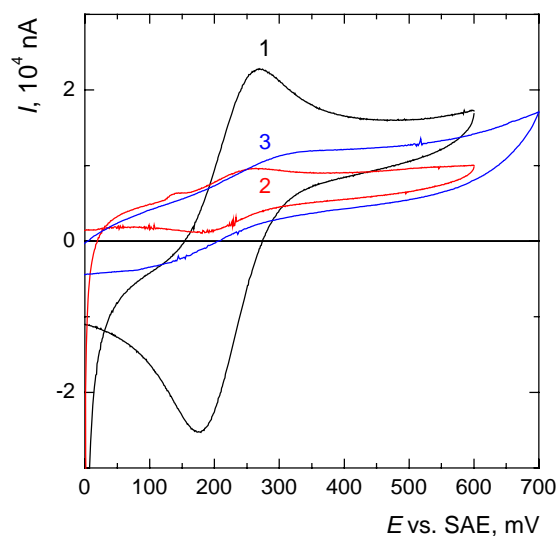
CDtroda připravená působením kyseliny dusičné na DVD po dobu 20 minut byla rovněž porovnávána s elektrodou vytvořenou ze zlaté destičky a s elektrodou z HOPG, přičemž všechny elektrody měly stejnou plochu. Jako metoda byla opět zvolena cyklická voltametrie se systémem  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Z naměřených dat, uvedených v tab. 3.2, je patrné, CDtroda má lepší proudovou odezvu než obě porovnávací elektrody. Graficky je tato skutečnost prezentována na obr. 3.2.

Tab. 3.2

Naměřené hodnoty potenciálů a proudů anodického a katodického peaku cyklického voltamogramu systému  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  naměřených na testované CDtrody, zlaté destičce a HOPG. Podmínky měření:  $c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ , plocha elektrody  $0,20 \text{ cm}^2$ ,  $E$  vs. SAE.

elektroda	$\nu$ $\text{mV s}^{-1}$	$E_p^a$ $\text{mV}$	$i_p^a$ $10^4 \text{ nA}$	$E_p^c$ $\text{mV}$	$i_p^c$ $10^4 \text{ nA}$	$\Delta(E_p^a - E_p^c)$ $\text{mV}$	$i_p^a / i_p^c$
CDtroda	10	259	1,85	180	2,36	79	0,78
	25	266	3,38	179	3,06	87	1,10
	50	269	4,32	172	3,67	97	1,18
	100	279	5,25	160	4,18	119	1,26
	250	301	6,86	136	5,30	165	1,29
zlatá	10	254	0,21	186	0,22	68	0,95
	25	264	0,48	183	0,43	81	1,10
	50	272	0,71	176	0,64	96	1,12
	100	285	0,94	155	0,84	130	1,13
	250	310	1,08	136	0,92	174	1,17
HOPG	10	306	0,32	132	0,18	174	1,73
	25	353	0,43	86	0,33	267	1,31
	50	404	0,50	56	0,33	348	1,51
	100	443	0,45	21	0,25	422	1,79
	250	—*	—	—	—	—	—

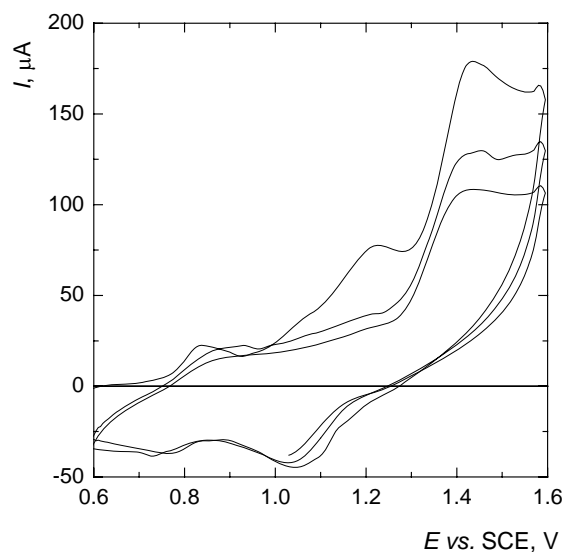
\* Hodnoty nebylo možné vyhodnotit.



Obr. 3.2 Cyklické voltamogramy systému  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  naměřené na (1) připravené CDtrodě (doba působení kyseliny dusičné na DVD 20 minut) v porovnání s (2) zlatou destičkou a (3) HOPG elektrodou. Podmínky měření:  $c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = c(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ , plocha elektrody  $0,20 \text{ cm}^2$ , rychlost polarizace  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

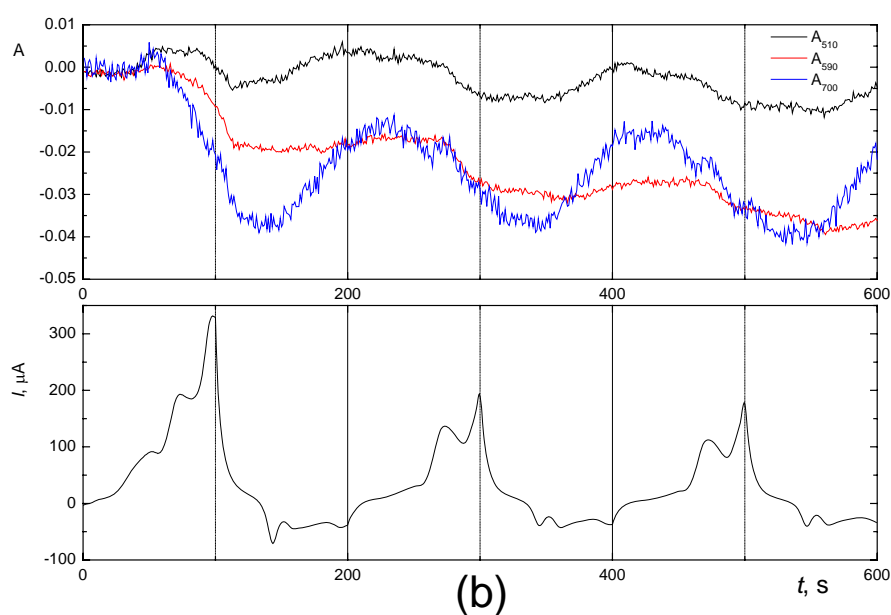
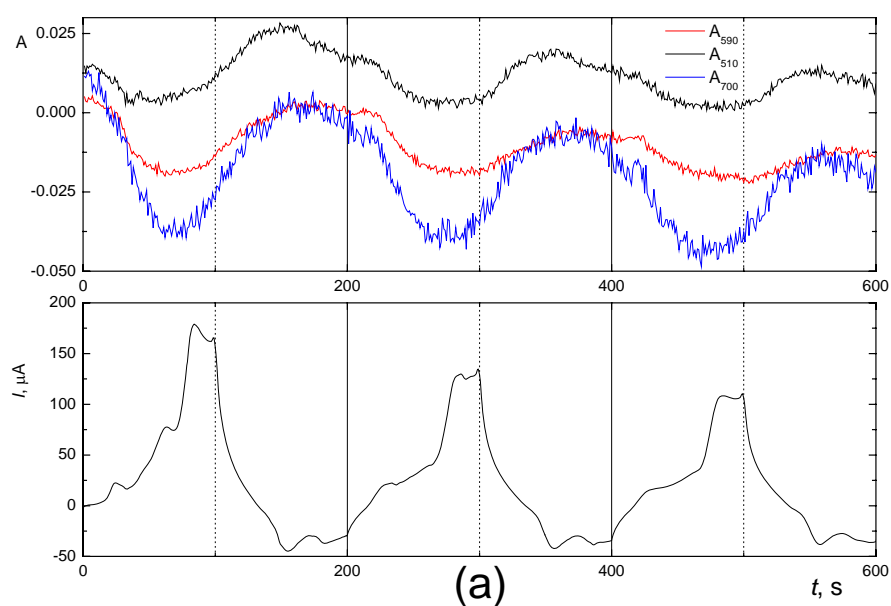
### 3.2 Spektroelektrochemie v kolmém uspořádání

Jako modelové látky pro studium možnosti využití připravených CDtrod ve spektroelektrochemických měřeních byli vybráni dva zástupci fenothiazinů: diethazin a promethazin. Do spektroelektrochemické cely, určené pro měření v uspořádání s paprskem kolmým na pracovní elektrodu, bylo dávkováno  $700 \mu\text{l}$  roztoku příslušného fenothiazinu o výsledné koncentraci  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  v základním elektrolytu, kterým byl roztok kyseliny sírové o koncentraci  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Jako elektrochemická technika byla zvolena cyklická voltametrie, měření probíhalo v potenciálovém okně od  $0,6$  do  $1,6 \text{ V}$ , rychlost polarizace elektrody byla  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Na obr. 3.3 je pro ilustraci uveden naměřený cyklický voltamogram diethazinu ve spektroelektrochemické cele.



Obr. 3.3 Cyklický voltamogram diethazinu naměřený ve spektroelektrochemické cele určené pro měření s paprskem kolmým na pracovní elektrodu. Podmínky měření:  $c(\text{diethazin}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , rychlost polarizace  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Při spektrálním měření bylo zjištěno, že materiál polymerní vrstvy, z něhož je vyrobeno DVD absorbuje v ultrafialové oblasti. Proto bylo zvoleno měření, při němž byly měřeny pouze změny spekter oproti spektru obsahu spektroelektrochemické cely před elektrochemickým měřením (tedy jako referenční bylo zvoleno spektrum obsahu nádobky před spuštěním elektrochemického měření). Během elektrochemického měření byla snímána spektra v oblasti 300–800 nm s frekvencí 1 sekunda. Z naměřených spekter byly vybrány tři vlnové délky (510, 590 a 700 nm) při nichž bylo nejvíce patrné kolísání absorbance v důsledku vzniku a zániku fenothiazinového radikálu. Naměřené závislosti absorbance při těchto zvolených vlnových délkách na čase (resp. průběhu elektrochemického měření) jsou uvedeny na obr. 3.4.



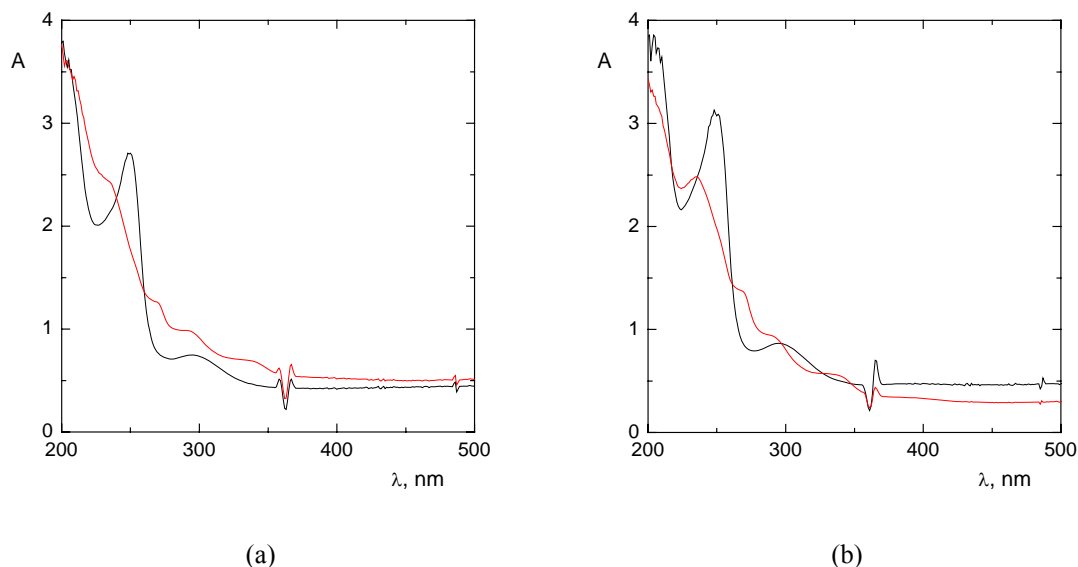
Obr. 3.4 Spektroelektrochemické měření v uspořádání s paprskem kolmým na pracovní elektrodu pro (a) diethazin, (b) promethazin, znázorňující na horním grafu závislost vybraných vlnových délek na čase v průběhu elektrochemického měření, na dolním grafu závislost proudu na čase při elektrochemickém měření (potenciálová osa převedená na základě rychlosti polarizace elektrody na časovou osu). Podmínky měření:  $c(\text{diethazin, resp. promethazin}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , rychlost polarizace  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Z naměřených závislosti absorbance na čase při vybraných vlnových délkách je patrné jak v průběhu elektrochemického měření vzniká a zaniká fenothiazinový radikál. Časový úsek odpovídající prvním 100 sekundám měření je počáteční oxidace fenothiazinu na barevný radikál, neboť zde napětí roste do kladných hodnot od 600 do 1600 mV. Poté dochází k dalšímu stejně dlouhému časovému úseku, kde ale naopak dochází k redukci radikálů na fenothiazin, který je doprovázen poklesem vstupního napětí v obdobném potenciálovém rozsahu jako předešlá oxidace. V dalších úsecích se situace cyklicky opakuje, jen na klesajících maximálních hodnotách proudu je patrné, že analyt je postupem spektroeletrochemického měření spotřebováván.

Podařilo se prokázat možnost použití CDtrody ve spektroeletrochemické cele pro uspořádání s paprskem kolmým na pracovní elektrodu, nicméně použitý materiál CDtrody silně absorbuje v UV oblasti což značně omezuje možnosti využití tohoto způsobu měření.

### 3.3 Spektroeletrochemie v rovnoběžném uspořádání

Výhodou spektroeletrochemického měření v uspořádání s paprskem rovnoběžným s elektrodou je, že elektroda nezasahuje do spektrálního paprsku a měření může probíhat i v UV oblasti. Jako modelové látky byly opět zvoleny fenothiaziny. Elektrochemické i spektrometrické měření probíhalo za podmínek identických podmínkám uvedeným v kap. 3.2, pouze jako referenční roztok byl při spektrofotometrickém měření použit roztok základního elektrolytu. Na obr. 3.5 je uvedeno spektrum obsahu spektroeletrochemické cely před elektrochemickým měřením a po elektrochemickém měření. Největší rozdíly absorbancí jsou při vlnových délkách 220 a 250 nm. Absorbance při vlnové délce 220 nm se v průběhu elektrochemického měření zvyšuje, přísluší tedy fenothiazinovému radikálu. Naopak při 250 nm velikost absorbance se snižuje, tato vlnová délka tedy odpovídá samotnému fenothiazinu.

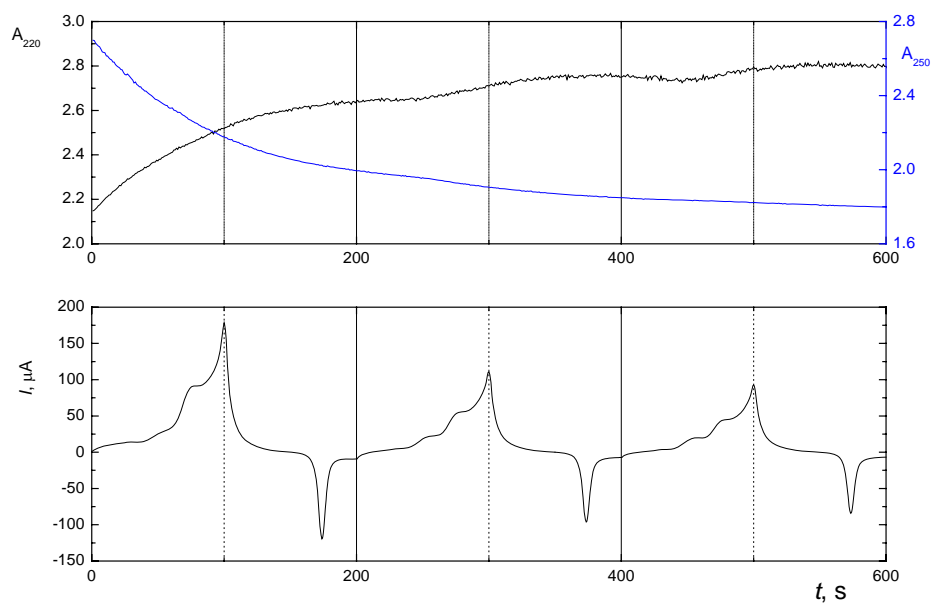


Obr. 3.5 Závislost absorbance na vlnové délce pro obsah spektroeлектроchemické cely pro měření v uspořádání s paprskem rovnoběžným s pracovní elektrodou pro studium (a) diethazinu a (b) promethazinu HCl. Černá křivka náleží spektru změřenému před a červená křivka spektru změřenému po vlastním spektroeлектроchemickém experimentu. Podmínky měření:  $c(\text{diethazin, resp. promethazin}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , měřeno proti  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , délka kyvety 1 cm.

Výsledky spektroeлектроchemického experimentu jsou uvedeny pouze pro diethazin na obr. 3.6. Kinetický průběh cyklického voltamogramu má stejný charakter jako v případě spektroeлектроchemického měření v kolmém uspořádání (obr. 3.4b). Spektrální průběh ukazuje, že absorbance při vlnové délce 250 nm, která náleží diethazinu, postupně klesá vlivem spotřeby látky. Naopak absorbance změřená při 220 nm, která náleží radikálu diethazinu, s časem stoupá. Na této křivce jsou patrné i oscilace způsobené redukcí části vzniklého radikálu na výchozí diethazin.

Podařilo se tedy prokázat možnost použití CDtrody ve spektroeлектроchemické cele pro uspořádání s paprskem rovnoběžným na pracovní elektrodu.





Obr. 3.6 Spektroelektrochemické měření v uspořádání s paprskem rovnoběžným s pracovní elektrodou pro diethazin, znázorňující na horním grafu závislost vybraných vlnových délek na čase v průběhu elektrochemického měření, na dolním grafu závislost proudu na čase při elektrochemickém měření (potenciálová osa převedená na základě rychlosti polarizace elektrody na časovou osu). Podmínky měření:  $c(\text{diethazin}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , základní elektrolyt  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , rychlost polarizace  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 4 ZÁVĚR

V první části této bakalářské práce byly získány zlaté CDtrody z komerčně dostupných DVD působením koncentrované kyseliny dusičné po dobu 5, 10, 20 a 40 minut. Ze studia voltametrických odezev připravených CDtrod bylo jako optimální čas působení kyseliny dusičné vybráno 20 minut. Takto připravená CDtroda byla porovnána ještě s dalšími dvěma elektrodovými materiály (zlatou destičkou a HOPG), přičemž největší voltametrické odezvy byly zjištěny u CDtrody.

Připravené CDtrody byly testovány jako elektrody pro spektroeлектроchemické cely v uspořádání s paprskem kolmým na elektrodu a rovnoběžným s elektrodou. Jako modelové látky byly zvoleny fenothiaziny, podařilo se spektrálně prokázat vznik a zánik jejich radikálů během cyklické voltametrie na elektrodě. Lepších spektrálních odezev bylo dosaženo v uspořádání s paprskem rovnoběžným s elektrodou, protože materiál elektrody silně absorboval v UV oblasti.

## LITERATURA

- [1] Angnes, L.; Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.: Gold electrodes from recordable CDs. *Analytical Chemistry* **72**, 5503–5506 (2000).
- [2] Yu, H.: New chemistry on old CDs. *Chemical Communication* 2633–2636 (2004).
- [3] Ho, C.; Soolaman, D. M.; Yu, H.: 2004 Fred Beamish Award Lecture – Analytical-materials chemistry on old CDs – Beyond self-assembly. *Canadian Journal of Chemistry* **83**, 403–412 (2005).
- [4] Taylor, J.: *DVD Demystified*. 2nd edition. New York, McGraw-Hill 2001.
- [5] *Electrochemical Dictionary*. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Eds.) Berlin, Springer 2008.
- [6] Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Magarotto, S.; Angnes, L.: Compact disks, a new sources for gold electrodes. Application to the quantification of copper by PSA. *Electroanalysis* **13**, 760–764 (2001).
- [7] Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R.; Angnes, L.: Gold electrodes from recordable CDs for mercury quantification by low injection analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 444–448 (2000).
- [8] Richter, E. M.; da Silva, J. A. F.; Gutz, I. G. R.; do Lago, C. L.; Angnes, L.: Disposable twin gold electrodes for amperometric detection in capillary electrophoresis. *Electrophoresis* **25**, 2965–2969 (2004).
- [9] Westbroek, P.; De Strycker, J.; Dubruel, P.; Temmerman, E.; Schacht, E. H.: Flow-through cell for on-line amperometric determination of Ce(IV) during polymerization reactions. *Analytical Chemistry* **74**, 915–920 (2002).
- [10] Daniel, D.; Gutz, I. G. R.: Quick production of gold electrode sets or arrays and of microfluidic flow cells based on heat transfer of laser printed toner masks onto compact discs. *Electrochemistry Communications* **5**, 782–786 (2003).
- [11] Kaim, W.; Klein, A.: *Spectroelectrochemistry*. Cambridge, Royal Society of Chemistry 2008.
- [12] Daniel, D.; Gutz, I. G. R.: Long-optical-path thin-layer spectroelectrochemical flow cell with inexpensive gold electrodes. *Electroanalysis* **13**, 681–685 (2001).
- [13] Ohlow, M. J.; Moosmann, B.: Foundation review. Phenothiazines: the seven lives of pharmacology's first lead structure. *Drug Discovery Today* **16**, 119–131 (2011).
- [14] Karpińska, J.; Starczewska, B.; Puzanowska-Tarasiewicz, H.: Analytical properties of 2- and 10-disubstituted phenothiazine derivatives. *Analytical Sciences* **12**, 161–170 (1996).

- 
- [15] Schlereth, D. D.; Schuhmann W.; Schmidt H. L.: Spectroelectrochemical characterization of ultra-thin films formed by electropolymerization of phenothiazine derivatives on transparent gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **381**, 63-70 (1995).
- [16] Daniel, D.; Gutz, I. G. R.: Spectroelectrochemical determination of chlorpromazine hydrochloride by flow-injection analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **37**, 281–286 (2005).
- [17] Daniel, D.; Gutz, I. G. R.: Flow injection spectroelectroanalytical method for the determination of promethazine hydrochloride in pharmaceutical preparations. *Analytica Chimica Acta* **494**, 215–224 (2003).
- [18] Pedrotti, J. J.; Angnes, L.; Gutz, I. G. R.: Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. *Electroanalysis* **8**, 673–675 (1996).